

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-309244

(P2002-309244A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-71-ト* (参考)

C 0 9 K 9/02

C 0 9 K 9/02

B 2 G 0 8 8

G 0 1 T 1/04

G 0 1 T 1/04

2 H 1 2 3

G 0 3 C 1/73

5 0 3

G 0 3 C 1/73

5 0 3

4 C 0 2 3

// C 0 7 D 333/32

C 0 7 D 333/32

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2001-110036(P2001-110036)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(22) 出願日

平成13年4月9日 (2001. 4. 9)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 入江 正浩

福岡県福岡市早良区室見四丁目24番25-

706号

(74) 代理人 100092978

弁理士 真田 有

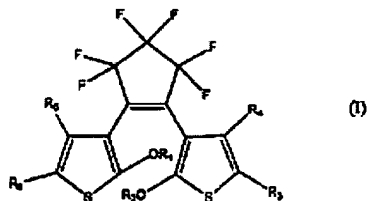
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトクロミック材料およびこれを用いたカラー線量計

(57) 【要約】

【課題】 少光量の可視光による退色が起こりにくく、結晶状態における閉環反応時の量子収率が高いフォトクロミック材料を提供するとともに、これを利用したカラー線量計を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表されるフォトクロミック材料。

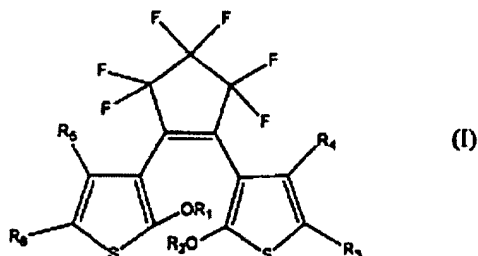


(上記一般式 (I) において、R₁、R₂はそれぞれ独立にメチル基またはエチル基を表し、R₃~R₆はそれぞれ独立に水素原子、メチル基またはエチル基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表されることを特徴とする、フォトクロミック材料。

【化1】



(上記一般式(I)において、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立にメチル基またはエチル基を表し、 $R_3 \sim R_6$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基を表す。)

【請求項2】 熱不可逆性であることを特徴とする、請求項1記載のフォトクロミック材料。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載のフォトクロミック材料を用いることを特徴とする、カラー線量計。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なフォトクロミック材料、および、これを利用した、放射線線量を簡便に測定できるカラー線量計に関する。

【0002】

【従来の技術】医療器具の放射線滅菌あるいは放射線廃棄物の管理等の分野において、カラー線量計が使われている。これは、視認性の高い色彩(例えば赤系の色彩)を指標として用いることにより、放射線の線量を簡便に評価することが可能な技術である。こうしたカラー線量計としては、従来、メチルイエローなどのpHインジケータを用いて、放射線反応に伴う酸発生による変色を使用した技術(山上他、Chem. Express 5, 809(1990))などが知られている。

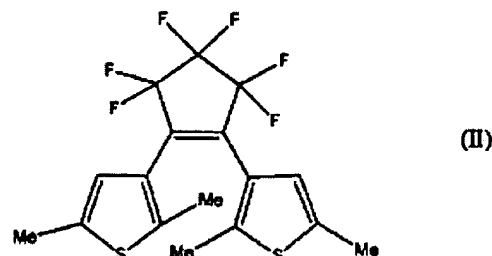
【0003】しかし、このようなpHインジケータを用いたカラー線量計は、通常、大線量(約5000グレイ以上)でのみ使用可能であって、線量の低い領域では変色しないために使用できない。また、一回のみ使用可能であって、再使用できないものが多い。そこで、こうした点を改善する技術として、フォトクロミック分子を材料として用いたカラー線量計が検討されている。

【0004】フォトクロミック分子とは、光的作用により色彩の異なる2種類の異性体を可逆的に生成する分子のことで、調光レンズ、光メモリ、光スイッチなどへの応用を目指し、研究開発が続けられている。こうしたフォトクロミック分子の中には、光のみならず放射線照射によっても可逆的に変色するものがあり、カラー線量計にも応用が可能である。

【0005】ただし、従来のフォトクロミック分子では、いずれも放射線によって生成する異性体(変色体)が熱的に不安定で、暗黒中に保持しても自然に放射線照射前の異性体に戻ってしまうため、放射線の線量測定のための変色体の濃度を正確に計測することができず、カラー線量計への応用が困難であった。

【0006】こうした背景を踏まえて、特開平11-258348号公報には、例えば以下の化学式(II)

【化2】



で表される熱不可逆性のフォトクロミック化合物(以下、化合物(II)という。)を用いた線量計が記載されている。

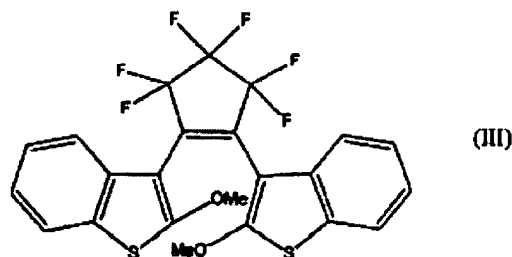
【0007】この化合物(II)は、開環状態の無色体に放射線を照射すると閉環状態の着色体を生成するもので、熱安定性に優れているとともに、放射線照射時の着色体が視認性に優れた赤系の色彩を示すという、カラー線量計への応用に適した特性を有している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記化合物(II)の開環状態の着色体には、少ない光量であっても可視光波長領域の光を吸収すると、短時間で開環反応を起こし無色体を生成するという性質がある。従って、この化合物(II)を用いた上記公報記載の線量計は、放射線を吸収することによって生じた着色状態が、室内に放置しておくだけで短時間のうちに無色状態に戻ってしまう、すなわち退色してしまう傾向があり、放射線量表示の安定性に欠けるという課題を有する。

【0009】これに対して、特開平3-261782号公報には、例えば以下の化学式(III)

【化3】



で示される熱不可逆性のフォトクロミック化合物(以下、化合物(III)という。)が開示されている。

【0010】この化合物(III)も上述の化合物(II)と同様に、開環状態の無色体に放射線を照射すると閉環

状態の着色体を生成する分子であって、熱安定性に優れている上に、少ない光量の可視光では閉環反応を起こさず無色体を生成し難いという、カラー線量計への応用に適した特性を有している。

【0011】ところが、上記化合物(III)は、ヘテロアリール部分にベンゾチオフェン環を有しており、結晶状態における閉環反応時の量子収率が低い。この化合物(III)は比較的結晶性が高いため、例えば線量計などへの応用に際し、前記化合物(III)を高濃度に含有する膜を形成した場合には、膜中で結晶化することが予想される。また、線量計を作成する際に、微結晶を適当なバインディング剤等に分散した膜を形成することも考えられるが、このような場合、結晶状態における閉環反応時の量子収率が低い前記化合物(III)を用いると、線量計の感度が不十分になるおそれがある。

【0012】従って、少光量の可視光では閉環体を生成しないという性質と、結晶状態における閉環反応時の量子収率が高いという性質とを、ともにそなえた熱不可逆性フォトクロミック分子を材料として用いたカラー線量計の開発が求められていた。

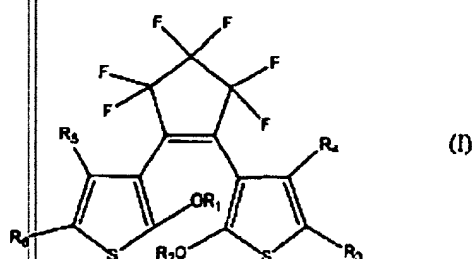
【0013】すなわち、本発明の目的は、少光量の可視光による退色が起こりにくく、結晶状態における閉環反応時の量子収率が高いフォトクロミック材料を提供するとともに、これを利用したカラー線量計を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは鋭意検討の結果、フォトクロミック材料であるジアリールエテン化合物のうち特に熱不可逆性の高い特定の化合物が、可視光により着色状態から無色状態に戻る速度が極端に遅く、また、結晶状態における閉環反応時の量子収率が高いことを見出し、本発明に至った。

【0015】すなわち、本発明の要旨は、下記一般式(I)で表されることを特徴とする、フォトクロミック材料に存する。

【化4】



(上記一般式(I)において、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立にメチル基またはエチル基を表し、 $R_3 \sim R_6$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基を表す。)

【0016】上記一般式で表されるフォトクロミック材料は、熱不可逆性であることが好ましい。なお、本発明において「熱不可逆性」とは、100℃における閉環体の半減期が80時間以上であることを意味する。化合物のモル吸光係数と吸光度の値から、閉環体の濃度を算出できるので、吸光度変化を測定することにより化合物の半減期を観測できる。

【0017】また、本発明の別の要旨は、一般式(I)で表されるフォトクロミック材料を用いることを特徴とする、カラー線量計に存する。

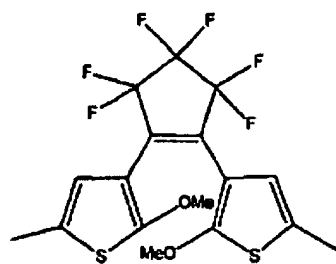
【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳細に説明する。本発明のフォトクロミック材料は、上記一般式(I)で表される化合物である。上記一般式(I)において、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立にメチル基またはエチル基を表す。 $R_3 \sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子またはメチル基、エチル基、ブチル基などの炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基を表す。

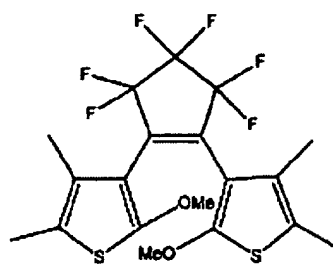
【0019】本発明のフォトクロミック材料の具体例を、化学式(I-1)～(I-6)によって以下に示す。

【0020】

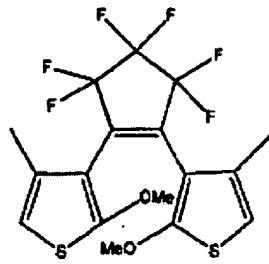
【化5】



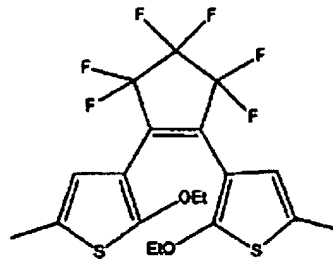
(I-1)



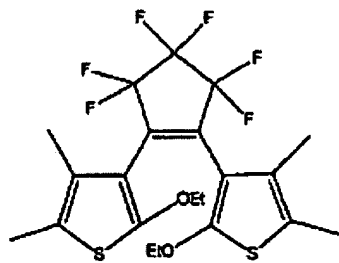
(I-2)



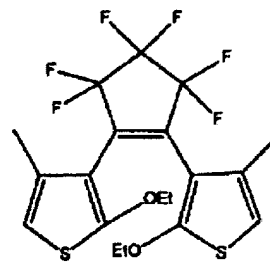
(I-3)



(I-4)

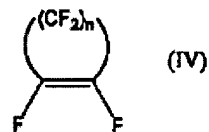


(I-5)



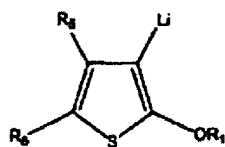
(I-6)

【0021】本発明のフォトクロミック材料は、種々の方法により製造可能である。例えば、下記一般式 (IV) で示されるシクロパーフルオロアルケン誘導体【化6】



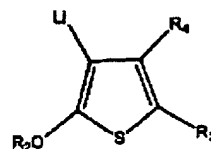
(IV)

(nは2～5の整数)と、下記一般式 (V) および (VI) で表されるチオフエン誘導体【化7】



(V)

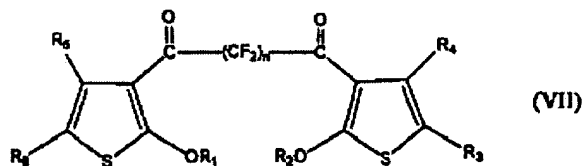
および



(VI)

(R₁～R₆は上述の一般式 (I) に同じ) とを反応させる方法、または、下記一般式 (VII) で示されるジケトン化合物

【化8】



(VII)

(R₁～R₆は上述の一般式 (I) に同じ) について、分子内の二つのカルボキシル基同士を、低原子価チタンを

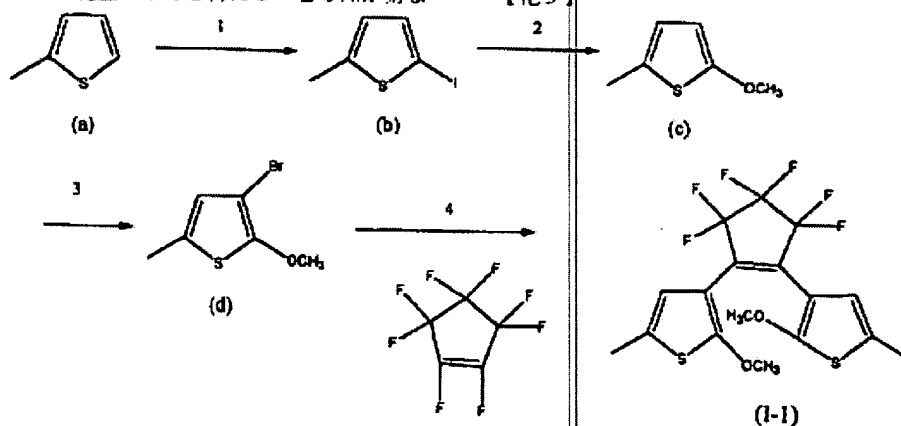
用いて還元カップリングする方法などが挙げられる。

【0022】本発明のフォトクロミック材料を溶液とす

るか、あるいは、本発明のフォトクロミック材料を溶解あるいは分散させてなる樹脂組成物を用いて高分子フィルムを作成すれば、原理的にはカラー線量計となる。これらのカラー線量計を放射線に曝露すると、線量に応じて色調が変化する。この吸収、透過あるいは反射スペクトルを測定し、吸光度、透過率あるいは反射率の変化量を計測することにより、線量を見積もることができる。

【0023】本発明のフォトクロミック材料を溶液として使用する場合、具体的には、フォトクロミック材料をベンゼンあるいはトルエンなどの芳香族溶媒に10⁻³〜10⁻¹mol/lの濃度となるように溶解し、その溶液を線量計とする。この溶液に放射線を照射した後、可視光波長領域の光の吸収強度を測定することにより、照射線量が見積もられる。

【0024】本発明のフォトクロミック材料を高分子フィルムとして使用する場合、樹脂組成物に含まれる高分子としては、ポリスチレンなどの芳香環を側鎖あるいは主鎖に含む高分子を用いることが好ましい。本発明のフォトクロミック材料の量としては、高分子の重量に対して0.1〜30%の範囲の重量を使用する。0.1%に満たないとカラー線量計としての効果が期待できず、30%を超えると高分子との相溶性に支障をきたすおそれがある。また、この範囲の中でも特に1〜20%が好ま



【0027】2-メチルチオフェン (a) 5.18 g をテトラヒドロフラン (THF) 50 ml に溶解させ、窒素雰囲気下−62℃まで冷却させた。これを撹拌しているところに、1.59 M のn-ブチルリチウムヘキサン溶液3.4 ml をゆっくり滴下した。さらに、ヨウ素1.4 g をTHF 40 ml に溶かしたものを滴下した。引き続き40分間撹拌した後、1 N のHCl水溶液を加えて反応を止め、得られた反応液を酢酸エチルで抽出後、減圧蒸留を行ない上記化合物 (b) を9 g 得た。

【0028】次に、ナトリウムメトキシの28%メタノール溶液9 g を窒素雰囲気下撹拌しているところに、化合物 (b) を9 g 添加した。そこへヨウ化銅0.6 g およびヨウ化カリウム0.02 g を加え36時間還流させた。放冷後、沈殿を濾過して除き、溶媒を減圧留去させたあと冷水60 ml および酢酸エチル40 ml を加

しい。本発明のフォトクロミック材料を溶解あるいは分散させた樹脂組成物を、有機溶媒を用いて所望の濃度とし、キャスト法、スピンコート法などの公知技術を用いて成膜加工することにより、高分子フィルムを作成することができる。ここで使用する有機溶媒としては、高分子および本発明のフォトクロミック材料とともに溶解するものであれば、特に限定されない。具体例としては、デカリン、ベンゼン、トルエンなどの芳香族溶媒、ヘキサンなどの脂肪族溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルムなどの塩素系溶媒などが挙げられる。また、本発明のフォトクロミック材料を高分子に直接練り混んでもよい。さらに、必要に応じて、ナフタレン、アントラセン、クマリンなど、公知の増感剤を添加してもよい。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0026】(ジアリールエテン化合物の合成方法) まず、以下の手順に従って、化学式 (I-1) で表されるジアリールエテン化合物 (以下、化合物 (I-1) という。) を合成した。

【化9】

え、セライトを通して濾過し、分液して有機層を取り出した。

【0029】有機層から溶媒を減圧留去後、ヘキサンを展開溶媒としてシリカゲルカラムで精製することにより、上記化合物 (c) を得た。収量は0.6 g であった。

【0030】化合物 (c) 0.6 g を酢酸5 ml に溶解させ、10℃に冷却した。これにN-ブプロモサクシミド1 g を添加し、30分間撹拌した。これを水100 ml に流し込み、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した。得られた反応液を酢酸エチルで抽出し、食塩水で洗浄した後、溶媒を減圧留去した。ヘキサン/CHCl₃ = 5/1 を展開溶媒としたシリカゲルカラムで精製することにより、上記化合物 (d) を得た。収量は0.5 g であった。

【0031】得られた化合物(d)をTHF 50 mlに溶解させ、62℃に冷却下窒素雰囲気中で攪拌した。これを攪拌しているところに1.59 Mのn-ブチルリチウム2 mlをゆっくり滴下した後、引き続き30分間攪拌した。次にここへ、オクタフルオロシクロペンテン0.28 gをTHF 5 mlに溶解させたものをゆっくり滴下した。-60℃で1時間攪拌後、0℃へ昇温し、水5 mlを加えて反応を終了させた。得られた反応液を酢酸エチルで抽出後、食塩水で洗浄し、溶媒を減圧留去して、酢酸エチル/n-ヘキサン=1/50を展開液としたシリカゲルカラムを用いて精製を行ない、上記化合物(I-1)を0.2 g得た。

【0032】(実施例1) 上述の手順で得られたジアリールエテン化合物(I-1) 0.1 g、ポリスチレン(HF-77, M&A社製) 0.9 gを、トルエンに溶解させた。この溶液を適当な型に流し込み、真空乾燥させてフィルムを得た。

【0033】このフィルムに対して、 ^{63}Cu を線源として1000 Gaussを照射し、目視によって赤紫に着色す

ることを確認した。このフィルムを400 nm以下の紫外光をカットするボックスに入れ放置したが、2日間たっても消色しなかった。

【0034】(比較例1) 特開平11-258348号公報の実施例1に記載の前記ジアリールエテン化合物(II)を、上述の化合物(I-1)と同様に合成した。この化合物(II) 0.1 gとポリスチレン(HF-77, M&A社製) 0.9 gをトルエンに溶解させた。得られた溶液を型に流し込み真空乾燥させフィルムを得た。 ^{60}Co を線源として1000 Gaussを照射し、赤色に着色することを確認した。このフィルムを400 nm以下の紫外線をカットするボックスに入れ放置したところ、1時間後には消色した。

【0035】

【発明の効果】本発明のフォトクロミック材料、およびこれを用いたカラー線量計によれば、少光量の可視光による退色が起こりにくく、結晶状態における閉環反応時の量子収率が高い、という効果が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 入江 せつ子

大阪府堺市御池台35-22-6

(72)発明者 田中 由紀

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 前田 修一

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 中村 振一郎

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

ドターム(参考) 2G088 BB09 BB19

2H123 AA00 AA01

4C023 FA03

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.